

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月 1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-225237

[ST.10/C]:

[JP2002-225237]

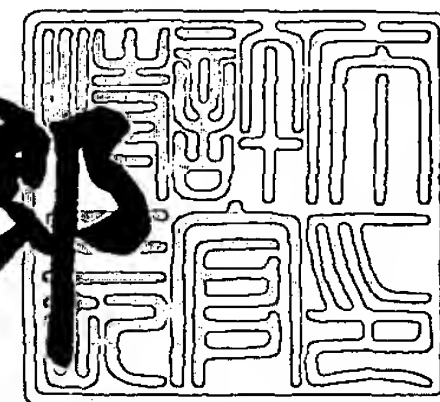
出 願 人
Applicant(s):

株式会社半導体エネルギー研究所

2003年 6月23日

許 庁 長 官
Commissioner,
in Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049067

【書類名】 特許願

【整理番号】 P006527

【提出日】 平成14年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 森谷 幸司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 山下 晃央

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002543

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブ半導体素子の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極を覆って形成された絶縁膜上の第 2 の電極および第 3 の電極の電極間に交流電圧を印加しながら、前記第 2 の電極上、前記第 3 の電極上、および前記第 2 の電極と前記第 3 の電極との間に存在する領域であって前記絶縁膜を介して前記第 1 の電極と重なる位置に導電体特性および半導体特性を有するカーボンナノチューブを含む溶液を滴下し、

前記カーボンナノチューブを一定の配向方向に制御し、

前記第 2 の電極および前記第 3 の電極の電極間に直流電圧を印加することにより導電体特性を有するカーボンナノチューブのみを除去し、
前記第 2 の電極及び前記第 3 の電極間を半導体特性を有するカーボンナノチューブで接続することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記第 2 の電極表面、前記第 3 の電極表面、および前記第 2 の電極と前記第 3 の電極との間に存在する領域であって前記第 1 の電極と重なる位置にある前記絶縁膜の表面をそれぞれラビング処理することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記第 2 の電極上、前記第 3 の電極上、および前記第 2 の電極と前記第 3 の電極との間に存在する領域であって前記絶縁膜上をそれぞれ覆って配向膜を形成し、

前記配向膜の表面をラビング処理することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 4】

第 1 の電極および前記第 2 の電極間に交流電圧を印加しながら、前記第 1 の電

極上、前記第 2 の電極上、および前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に存在する領域に導電体特性および半導体特性を有するカーボンナノチューブを含む溶液を滴下し、

前記カーボンナノチューブを一定の配向方向に制御し、

前記第 1 の電極および前記第 2 の電極の電極間に直流電圧を印加することにより導電体特性を有するカーボンナノチューブのみを除去し、

前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極間を半導体特性を有するカーボンナノチューブで接続し、

前記半導体特性を有するカーボンナノチューブを覆って絶縁膜を形成し、

前記絶縁膜を介して前記半導体特性を有するカーボンナノチューブと重なる位置に第 3 の電極を形成することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 5】

請求項 4 において、

前記第 1 の電極上、前記第 2 の電極上、および前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に存在する領域であって前記絶縁膜上をそれぞれ覆って配向膜を形成し、

前記配向膜の表面をラビング処理することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一において、

前記交流電圧の周波数を 1 M H z 以上として行うことを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一において、

前記カーボンナノチューブ溶液中に含まれるカーボンナノチューブの濃度が 0 . 0 0 0 5 % 以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はカーボンナノチューブ（以下、CNTと示す）をソース電極－ドレイン電極間に形成されるチャネル領域に用いたカーボンナノチューブ素子の作製方法に関し、特にCNTの配向方向を制御し、ソース電極およびドレイン電極を電氣的に接続するCNT半導体素子の作製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、CNTが発見されるに至って、それまで知られていたグラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドと異なる新しい炭素物質として注目されている。その理由は、これまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すためである。

【 0 0 0 3 】

CNTは、炭素六員環が連なったグラファイトの一層（グラフェンシート）を巻いて円筒にした形状の物質で、直径が1 nm程度から数十 nm程度、長さは約1 μm程度である。また、CNTには、一層のみからなる単層CNT（single-walled CNT：SWCNT）と、何層もが同心筒状になった多層CNT（multi-walled CNT：MWCNT）がある。CNTは、1991年にNEC（日本電気）の飯島氏によってまずMWCNTが発見され、ついで1993年にSWCNTがNECとIBMのグループから同時に報告されている。

【 0 0 0 4 】

また、CNTが有する特徴的な性質としては、例えば（1）形状（先端径が小さくアスペクト比が大きい）、（2）電子物性（グラフェンシートの巻き方と直径により半導体特性を有するものと金属（導体）特性を有するものとが存在する）、（3）吸着特性、（4）優れた機械特性などが挙げられ、これらの特徴を活かした様々な試みがなされている。

【 0 0 0 5 】

さらに、CNTに関連する技術として、走査型プローブ顕微鏡（SPM：Sc

anning Probe Microscope) に適用できる探針の開発が行われている。なお、溶媒に溶解させたCNTは、溶液中において絡み合った糸のようにランダムに存在している。そのため、溶液を電極上に滴下して交流電圧を印加し、CNTを溶液中で電気泳動させた後、溶媒を除去することにより異方性の強いCNTを電極付近で析出させるという技術である。このようにして得られた針状のCNTが、SPMのプロブのカートリッジとして利用されている (Y.Nakayama et al., J.Vac.Sci.Technol, B18, p.661(2000))。

【 0 0 0 6 】

ところで、現在の電子素子の主流であるシリコンデバイスは、高度な微細加工技術の進展で電界効果トランジスタ (FET) のゲート電極幅も約 $0.1 \mu\text{m}$ にまで小型化されているが、これ以上の微細化を行う上では、露光技術などの加工プロセス上で多くの問題を抱えており、技術的限界に近づいている。

【 0 0 0 7 】

そのため、わずかな原子配列の仕方 (カイラリティ) により、導体にも半導体にも成りうる性質を有するCNTを用いたナノメートルサイズのデバイスとしての活用が期待されている。

【 0 0 0 8 】

CNTを用いた電界効果トランジスタ (FET: field effect transistor) に関する報告は既になされており、TUBE FETと呼ばれている。典型的なTUBE FETの構造を図6に示す。図6に示すようにゲートとなるシリコン基板601にゲート絶縁膜602である酸化膜 ($150 \sim 300 \text{ nm}$) を形成し、その上に金や白金からなるソース電極603とドレイン電極604が形成され、有機溶媒に希釈して分散させたCNTを塗布し、電極間うまく橋かけしたCNT605を用いてTUBE FETを形成する。しかし、CNTを個々に操作してTUBE FETを作製することはできないため、これらを制御することは実用化のための課題の1つとなっている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

上述したようにCNTの半導体特性を利用してナノメートルサイズのデバイス

を作製する場合において、CNTが所望の位置（具体的には、デバイスを構成する導体（電極）を電氣的に接続する位置）に備えられていないとデバイスとして機能しなくなるにもかかわらず、その構造が微細であること、また、通常用いるCNT溶液は、溶媒中でCNTが絡み合っていることから、これを必要な位置に備えることは、非常に困難を有する。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明では、ソース電極ードレイン電極間に形成されるチャネル領域にCNTを用いたカーボンナノチューブ素子の作製において、CNTの配向方向を制御してCNT半導体素子を作製する方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明ではゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極および、前記ソース電極と前記ドレインとの間に接して形成されたCNT層を有するカーボンナノチューブ素子の作製方法であって、ソース電極とドレイン電極に交流電圧を印加しながら、CNTを溶媒に分散させたCNT溶液を両電極間の領域に滴下し、溶媒を除去することによりCNT層におけるCNTの配向を制御することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法である。

【 0 0 1 2 】

なお、本発明の構成は、ゲート電極として機能する第1の電極を覆って形成されたゲート絶縁膜なる絶縁膜上の、一方がソース電極、他方がドレイン電極として機能する第2の電極および第3の電極の電極間に交流電圧を印加しながら、前記第2の電極上、前記第3の電極上、および前記第2の電極と前記第3の電極との間に存在する領域であって前記ゲート絶縁膜を介して前記第1の電極と重なる位置に導電体特性および半導体特性を有するカーボンナノチューブを含む溶液を滴下し、前記カーボンナノチューブを一定の配向方向に制御し、前記第2の電極および前記第3の電極の電極間に直流電圧を印加することにより導電体特性を有するカーボンナノチューブのみを除去し、前記第2の電極および前記第3の電極間を半導体特性を有するカーボンナノチューブで接続することを特徴とするカー

ボンナノチューブ半導体素子の作製方法である。

【 0 0 1 3 】

なお、上記構成において、前記第 2 の電極および前記第 3 の電極の電極間に直流電圧を印加する際に、同時に前記第 1 の電極に正の電圧を印加することもできる。なお、この場合には、導電体特性を有する CNT を効果的にショートさせて破壊し、除去することができる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の別の構成は、一方がソース電極、他方がドレイン電極として機能する第 1 の電極および前記第 2 の電極間に交流電圧を印加しながら、前記第 1 の電極上、前記第 2 の電極上、および前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に存在する領域に導電体特性および半導体特性を有するカーボンナノチューブを含む溶液を滴下し、前記カーボンナノチューブを一定の配向方向に制御し、前記第 1 の電極および前記第 2 の電極の電極間に直流電圧を印加することにより導電体特性を有するカーボンナノチューブのみを除去し、前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極間を半導体特性を有するカーボンナノチューブで接続し、前記半導体特性を有するカーボンナノチューブを覆ってゲート絶縁膜なる絶縁膜を形成し、前記絶縁膜を介して前記半導体特性を有するカーボンナノチューブと重なる位置にゲート電極として機能する第 3 の電極を形成することを特徴とするカーボンナノチューブ半導体素子の作製方法であって、先に示した構成とは、ゲート電極として機能する電極の配置が異なるものである。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明において用いるカーボンナノチューブを含む溶液（CNT 溶液）は、純度 9 7 % の C N I （C A R B O N N A N O T E C H N O L O G I E S I N C O R P O R A T E D）製の CNT をアルコール（メタノール、エタノール）、アセトン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンといった有機溶媒中に分散させて作製する。この時の溶液中における CNT の濃度は、上記有機溶媒の重量に対する CNT の重量比で換算して 0 . 0 0 0 5 % 以下であって、交流電圧を印加した際に配向方向の制御が可能な濃度とすることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

なお、上記構成において、滴下した溶液に含まれる溶媒が揮発した際にCNTの配向方向が固定されるため、溶液中に含まれる溶媒を揮発させる必要がある。そこで、溶媒の揮発性が低い場合には、熱処理を行ったり、処理環境を減圧とすることにより溶媒の揮発性を高め、素子作製の効率を高めることもできる。

【0017】

また、CNT溶液を滴下する際に電極（ソース電極及びドレイン電極）に印加される交流電圧は、周波数1MHz以上の高周波であることを特徴とする。

【0018】

また、上記各構成において、ソース電極、およびドレイン電極の電極間距離が5～10μm（好ましくは5～50μm）であることことを特徴とする。

【0019】

さらに、本発明の別の構成は、CNT溶液の滴下表面をラビング処理することにより、交流電圧を印加して配向方向を制御する場合に比べ、よりCNTの配向方向を制御しやすくすることを特徴とする。

【0020】

さらに、本発明の別の構成は、CNT溶液の滴下表面に配向膜を形成し、これをラビング処理した後、両電極間に交流電圧を印加しながらCNT溶液を配向膜上に滴下することを特徴とする。

【0021】

なお、上記各構成において、CNT溶液中に含まれる溶媒を揮発させるために、基板を加熱したり、処理環境を減圧とすることもできる。

【0022】

【発明の実施の形態】

（実施の形態1）

本発明の実施の形態について、図1～図3を用いて説明する。

【0023】

なお、図1により、本発明で得られるCNT半導体素子の構造を示し、図2及び図3によりCNT半導体素子の作製方法を説明する。

【0024】

図 1 において、基板 1 0 1 上にゲート電極 1 0 2 が形成され、ゲート電極 1 0 2 を覆ってゲート絶縁膜 1 0 3 が形成されている。

【 0 0 2 5 】

また、ゲート絶縁膜 1 0 3 上には、お互い接しないように一定の間隔を保ちつつ、2つの電極（ソース電極 1 0 4、及びドレイン電極 1 0 5）が形成されており、ゲート絶縁膜上であって、ゲート電極と重なる位置に2つの電極間を電氣的に接続する CNT 層 1 0 6 が形成されるという構造を有する。

【 0 0 2 6 】

なお、電極（ソース電極 1 0 4、及びドレイン電極 1 0 5）には、交流電圧が印加される。図 1 において、電極（ソース電極 1 0 4、及びドレイン電極 1 0 5）は、交流電源 1 0 7 と電氣的に接続され、ソース電極 1 0 4 - ドレイン電極 1 0 5 間に交互に極性の異なる電圧を印加する。

【 0 0 2 7 】

また、ゲート絶縁膜 1 0 3 の一部（図 1 に示すコンタクト部 1 0 8）は、ゲート電極 1 0 2 を外部電源と電氣的に接続するために除去されている。

【 0 0 2 8 】

次に、図 1 で示した構造を有する CNT 半導体素子の作製方法について説明する。

【 0 0 2 9 】

まず、図 2（A）に示すように基板 2 0 1 上に CNT 半導体素子のゲート電極 2 0 2 及びゲート絶縁膜 2 0 3 が形成される。ここで用いる基板材料としては、ガラス基板や石英基板等を用いることができる。また、ゲート電極 2 0 2 を形成する材料としては、Al、Ti、W、Ta 等の金属材料を一種もしくは複数種組み合わせる用いることができ、これらの金属材料をスパッタリング法により成膜した後、フォトリソグラフィを行うことにより所望の形状が得られる。なお、成膜される膜厚は、300～500nm とする。

【 0 0 3 0 】

ゲート電極 2 0 2 上に形成されるゲート絶縁膜 2 0 3 は、酸化珪素膜（SiO₂）、窒化珪素膜（SiN）、または酸化窒化珪素膜（SiON）を CVD 法ま

たはスパッタ法により 1 0 0 ~ 3 0 0 n m の膜厚で形成する。

【 0 0 3 1 】

ここで、ゲート絶縁膜 2 0 3 の一部（図 1 に示す領域 a（1 0 8））は、ゲート電極を外部電源と電氣的に接続するために除去される。具体的には、ゲート絶縁膜 2 0 3 上にレジストを塗布して、ベークを行い、フォトマスクを使用して露光をする。現像液で現像を行い、流水洗浄をする。ゲート絶縁膜 2 0 3 が酸化珪素（ SiO_2 ）からなる場合には、バッファードフッ酸を用いたウェットエッチングを行い、窒化珪素からなる場合にはフッ素系もしくは塩素系のガスを用いたドライエッチングを行う。そして、エッチング終了後、剥離液によりレジストを剥離することで処理が終了する。

【 0 0 3 2 】

次に、図 2（B）に示すようにゲート絶縁膜 2 0 3 上に Al、Ti、Au、Pt、Mo、または W 等の金属材料やこれらを含む合金を一種もしくは複数種組み合わせる用いることができ、これらの金属材料をスパッタリング法または蒸着法により 1 0 0 ~ 2 0 0 n m の膜厚で成膜した後、フォトリソグラフィを行うことにより所望の形状を有するソース電極 2 0 4 およびドレイン電極 2 0 5 がそれぞれ形成される。

【 0 0 3 3 】

なお、ここで形成される両電極間の距離は、5 ~ 5 0 μm とするものとする。

【 0 0 3 4 】

次に、図 2（C）に示すように CNT 溶液が滴下される。なお、この時ソース電極 2 0 4 - ドレイン電極 2 0 5 間には交流電圧が印加されている。具体的には、ソース電極とつながっているパッドとドレイン電極につながっているパッド上にマニピュレータの針をのせる。そして、任意波形発生器（WAVE TEK 製）からマニピュレータを通じてソース電極、ドレイン電極に高周波（1 0 M H z）の交流電圧（正弦波、方形波などで $\pm 1 0 \text{ V}$ ）が印加される。なお、ここで印加される交流電圧は、絶縁膜の絶縁破壊が生じない程度（好ましくは正弦波、方形波などで $\pm 5 0 \text{ V}$ の範囲）まで印加することができる。

【 0 0 3 5 】

また、CNT溶液は、CNTを溶媒に分散させたものであり、具体的にはアルコール（メタノール、エタノール等）、アセトン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンといった有機溶媒中にCNTを分散させたものを用いる。また、CNTを均一に分散させるために混合液を5～60分程度超音波処理してもよい。

【0036】

また、この時のCNT溶液の濃度は、有機溶媒の重量に対するCNTの重量比で換算して0.0005%以下であって、交流電圧を印加した際に配向方向の制御が可能な濃度とするのが好ましい。

【0037】

さらに、CNT溶液の滴下表面（ここでは、ゲート絶縁膜表面）をラビング装置によりラビング処理することも可能である。なお、この時のラビング処理は、2つの電極に対して垂直方向になされる。このようにラビング処理を行うことにより、基板表面のラビング方向への配向規制力を高めることができる。

【0038】

また、図2（C）において、CNT溶液を塗布した瞬間の基板上の様子を示す上面図が図2（D）である。このように、ゲート絶縁膜203を介したゲート電極202上であって、ソース電極204及びドレイン電極205を含む領域にCNT溶液をピペットにて滴下する。なお、この時のCNT溶液中に含まれるCNTは、不規則に分散している。

【0039】

しかし、ソース電極204ードレイン電極205間に交流電圧を印加し続けると、CNTは2つの電極に対して垂直方向に配向する（図3）。また、CNT溶液中の溶媒は、揮発性を有するので時間の経過に伴い除去される。そして、CNTのみがCNT溶液を滴下した位置に残り、CNTのみからなるCNT層208が形成される。なお、滴下したCNT溶液の溶媒を効率的に除去し、CNT層を形成するために基板をヒーターなどで加熱処理したり、周囲の環境を減圧化させたりすることも可能である。

【0040】

さらに、CNT層208を形成した後で、ソース電極204ードレイン電極205間に直流電圧（30V）を印加することにより、CNT層208に存在する導電体特性を有するCNTと半導体特性を有するCNTのうち、導電体特性を有するCNTのみをショートさせて除去する。導電体特性を有するCNTのみをショートさせて除去できたかどうかは、CNTに流れる電流量をモニターすることにより確認する。具体的には、CNT溶液を滴下する前のソース電極204ードレイン電極205間の電流値が $10^{-10}\text{A} \sim 10^{-9}\text{A}$ であったとき、CNT溶液を滴下後の電流値が $10^{-5}\text{A} \sim 10^{-4}\text{A}$ になったのに対し、再び電流値が $10^{-10}\text{A} \sim 10^{-9}\text{A}$ となるまで電圧を印加することである。なお、本実施の形態1においては、その直径が1nm程度のCNTを用いているので、30V直流電流を印加することとするが、必ずしもこれに限られることはなく、CNTの導電体特性が除去できる程度の電圧を印加するものとする。

【0041】

これにより、半導体特性を有するCNTのみからなるCNT層208を得ることができる。なお、ソース電極204ードレイン電極205間に直流電圧を印加する際に、同時に前記ゲート電極202に正の電圧を印加しても良い。なお、前記ゲート電極202に正の電圧を印加することにより、導電体特性を有するCNTを効果的にショートさせて破壊し、除去することができる。

【0042】

以上により、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、およびCNT層を有し、前記CNT層は半導体特性を有し、かつCNTの配向方向が制御されているCNT半導体素子を形成することができる。

【0043】

（実施の形態2）

本実施の形態2では、実施の形態1で示した場合と異なり、CNT溶液の滴下表面に配向膜を形成し、配向膜をラビング処理することによりCNTの配向制御をより容易にするCNT半導体素子の作製方法について図4を用いて説明する。

【0044】

図4（A）において、基板401上にゲート電極402、ゲート絶縁膜403

、ソース電極 4 0 4、およびドレイン電極 4 0 5 が形成されている。なお、ここまでは、実施の形態 1 で説明した方法と同様の方法を用いることができるので省略する。

【 0 0 4 5 】

次に、図 4 (B) に示すようにゲート絶縁膜 4 0 3 の一部、ソース電極 4 0 4、およびドレイン電極 4 0 5 の上に配向膜 4 0 6 を成膜する。また、配向膜 4 0 6 を形成する材料としては、ポリイミド等を用いることができ、4 0 ~ 5 0 n m の膜厚で凸版印刷法もしくはスピンコーティング法により成膜した後、約 2 0 0 °C でベーク処理を行う。

【 0 0 4 6 】

次に、ラビング装置により配向膜 4 0 6 の表面をラビング処理する。なお、この時のラビング処理は、2 つの電極に対して垂直方向になされる。これにより、配向膜表面において C N T の配向性を制御しやすくするための溝を形成することができる。このようにラビング処理を行うことにより、基板表面のラビング方向への配向規制力を高めることができる。

【 0 0 4 7 】

具体的には、日産化学社製の配向膜 (S E 7 7 9 2) をフレキソ印刷法、もしくはスピナー塗布法により成膜した後、8 0 °C で 3 分間のプリベーク、2 0 0 °C で 1 時間のポストベークを行う。

【 0 0 4 8 】

次に、ニュートム社製のラビング装置により配向膜のラビング処理を行う。このとき、一定の間隔を開けて隣り合う電極 (ソース電極およびドレイン電極) に対して垂直方向にラビング処理がなされるようにする。

【 0 0 4 9 】

なお、直径が 1 3 0 m m のラビングロールに吉川化工社製のラビング布 (Y A - 2 0 R) を巻き付けて用い、押しこみ量を 0 . 2 5 m m、ロール回転数を 1 0 0 r p m、ステージ速度が 1 0 m m / s e c として処理する。処理後に配向膜の表面を水洗する。

【 0 0 5 0 】

次に、図 4 (C) に示すように CNT 溶液 4 0 7 が滴下される。なお、この時ソース電極 4 0 4 - ドレイン電極 4 0 5 間には交流電圧が印加されている。具体的には、ソース電極とつながっているパッドとドレイン電極につながっているパッド上にマニピュレータの針をのせる。そして、任意波形発生器 (WAVE TE K 製) からマニピュレータを通じてソース電極、ドレイン電極に高周波 (1 0 M H z) の交流電圧 (正弦波、方形波などで $\pm 1 0 \text{ V}$) が印加される。なお、ここで印加される交流電圧は、絶縁膜の絶縁破壊が生じない程度 (好ましくは正弦波、方形波などで $\pm 5 0 \text{ V}$) まで印加することができる。

【 0 0 5 1 】

また、CNT 溶液は、CNT を溶媒に分散させたものであり、具体的にはアルコール (メタノール、エタノール)、アセトン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンといった有機溶媒中に CNT を分散させたものを用いる。また、CNT を均一に分散させるために混合液を 5 ~ 6 0 分程度超音波処理することもできる。

【 0 0 5 2 】

また、この時の CNT 溶液の濃度は、有機溶媒の重量に対する CNT の重量比で換算して 0 . 0 0 0 5 % 以下であって、交流電圧を印加した際に配向方向の制御が可能な濃度とするのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

また、図 4 (C) において、CNT 溶液を滴下した瞬間の基板上的様子を示す上面図が図 4 (D) である。このように、ゲート絶縁膜 4 0 3 を介したゲート電極 4 0 2 上であって、ソース電極 4 0 4 及びドレイン電極 4 0 5 を含む領域に CNT 溶液をピペットにて滴下する。なお、この時の CNT 溶液中に含まれる CNT は、不規則に分散しているが、配向膜 4 0 6 表面にはラビング処理がなされているので、実施の形態 1 において、CNT 溶液を滴下した場合より、さらに配向方向が制御しやすくなる。

【 0 0 5 4 】

さらに、ソース電極 4 0 4 - ドレイン電極 4 0 5 間に交流電圧を印加し続けると、実施の形態 1 において図 3 (B) で示したのと同様に、CNT は 2 つの電極

に対して垂直方向に配向する。また、CNT溶液中の溶媒は、揮発性を有するので時間の経過に伴い除去される。そして、CNTのみがCNT溶液を塗布した位置に残り、CNTのみからなるCNT層（図示せず）が形成される。なお、滴下したCNT溶液の溶媒を効率的に除去し、CNT層を形成するために基板をヒーターなどで加熱処理したり、周囲の環境を減圧化させたりすることも可能である。

【 0 0 5 5 】

また、実施の形態1と同様にCNT層を形成した後で、ソース電極404ードレイン電極405間に直流電圧（30V）を印加することにより、CNT層に存在する導電体特性を有するCNTと半導体特性を有するCNTのうち、導電体特性を有するCNTのみをショートさせて除去する。導電体特性を有するCNTのみをショートさせて除去できたかどうかは、CNTに流れる電流量をモニターすることにより確認する。具体的には、CNT溶液を滴下する前のソース電極404ードレイン電極405間の電流値が $10^{-10}\text{A} \sim 10^{-9}\text{A}$ であったとき、CNT溶液を滴下後の電流値が $10^{-5}\text{A} \sim 10^{-4}\text{A}$ になったのに対し、再び電流値が $10^{-10}\text{A} \sim 10^{-9}\text{A}$ となるまで電圧を印加することである。

【 0 0 5 6 】

これにより、半導体特性を有するCNTのみからなるCNT層を得ることができる。なお、本実施の形態2においては、その直径が1nm程度のCNTを用いているので、30V直流電流を印加することとするが、必ずしもこれに限られることはなく、CNTの導電体特性が除去できる程度の電圧を印加するものとする。また、ソース電極404ードレイン電極405間に直流電圧を印加する際に、同時に前記ゲート電極202に正の電圧を印加しても良い。なお、前記ゲート電極402に正の電圧を印加することにより、導電体特性を有するCNTを効果的にショートさせて破壊し、除去することができる。

【 0 0 5 7 】

以上により、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、およびCNT層を有し、前記CNT層は半導体特性を有し、かつCNTの配向方向が制御されているCNT半導体素子を形成することができる。

【 0 0 5 8 】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、実施の形態 1 または実施の形態 2 に示したようなゲート電極が基板上に先に形成された、いわゆるボトムゲート構造ではなく、基板上にソース電極およびドレイン電極が先に形成され、最後にゲート電極が形成されるトップゲート構造の CNT 半導体素子について図 5 を用いて説明する。

【 0 0 5 9 】

まず、図 5 (A) に示すように基板 5 0 1 上にソース電極 5 0 2 およびドレイン電極 5 0 3 を形成した後で、CNT 層 5 0 4 が形成される。なお、CNT 層 5 0 4 の作製は、実施の形態 1 で説明したものと同様の方法を用いれば良く、ソース電極 5 0 2 - ドレイン電極 5 0 3 間に交流電圧を印加しながら CNT 溶液を所望の位置に滴下することにより CNT の配向方向を制御することができる。

【 0 0 6 0 】

また、CNT 溶液の滴下表面を予めラビング処理することにより、配向方向の制御をしやすくすることもできる。さらに、滴下した CNT 溶液の溶媒を効率的に除去し、CNT 層を形成するために基板をヒーターなどで加熱処理したり、周囲の環境を減圧化させたりすることも可能である。

【 0 0 6 1 】

次に、CNT 層 5 0 4 上にゲート絶縁膜 5 0 5 を形成する。なお、ゲート絶縁膜 5 0 5 を形成する材料としては、酸化珪素膜 (SiO_2)、窒化珪素膜 (SiN)、酸化窒化珪素膜 (SiON) を用いることができ、CVD 法またはスパッタ法により形成する。

【 0 0 6 2 】

次にゲート電極 5 0 6 が形成される。なお、ゲート電極 5 0 6 を形成する材料としては、Al、Ti、W、Ta 等の金属材料を一種もしくは複数種組み合わせて用いることができ、これらの金属材料をスパッタリング法により成膜した後、フォトリソグラフィを行うことにより所望の形状が得られる。図 5 (A) においては、ゲート電極 5 0 6 は、先に形成したソース電極 5 0 2 およびドレイン電極 5 0 3 とゲート絶縁膜 5 0 5 を介して重ならない構造を示しているが、本発明

はこれに限定されることはなく、ゲート電極 5 0 6 とソース電極 5 0 2 およびドレイン電極 5 0 3 が一部重なる構造とすることも可能である。

【 0 0 6 3 】

また、ゲート電極 5 0 6 を形成した後で、ソース電極 5 0 2 - ドレイン電極 5 0 3 間に直流電圧 (3 0 V) を印加することにより、CNT 層に存在する導電体特性を有する CNT と半導体特性を有する CNT のうち、導電体特性を有する CNT のみをショートさせて除去する。これにより、半導体特性を有する CNT のみからなる CNT 層を得ることができる。なお、本実施の形態 3 においては、その直径が 1 μ m 程度の CNT を用いているので、3 0 V 直流電流を印加することとするが、必ずしもこれに限られることはなく、CNT の導電体特性が除去できる程度の電圧を印加するものとする。また、ソース電極 5 0 2 - ドレイン電極 5 0 3 間に直流電圧を印加する際に、同時に前記ゲート電極 5 0 6 に正の電圧を印加しても良い。なお、前記ゲート電極 5 0 6 に正の電圧を印加することにより、導電体特性を有する CNT を効果的にショートさせて破壊し、除去することができる。

【 0 0 6 4 】

また、トップゲート構造の CNT 半導体素子の場合にも実施の形態 2 で説明したように CNT 層を形成する前に配向膜を形成して、ラビング処理を行うことは可能である。すなわち、図 5 (B) に示すように基板 5 0 1 上に形成されたソース電極 5 0 2 およびドレイン電極 5 0 3 を覆って配向膜 5 1 0 を形成し、これをラビング処理した後、CNT 層 5 0 4 を形成する方法である。

【 0 0 6 5 】

具体的には、日産化学社製の配向膜 (S E 7 7 9 2) をフレキソ印刷法、もしくはスピナー塗布法により成膜した後、8 0 $^{\circ}$ C で 3 分間のプリバーク、2 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間のポストバークを行う。

【 0 0 6 6 】

次に、ニュートム社製のラビング装置により配向膜のラビング処理を行う。このとき、一定の間隔を開けて隣り合う電極 (ソース電極およびドレイン電極) に対して垂直方向にラビング処理がなされるようにする。

【 0 0 6 7 】

なお、直径が 1 3 0 m m のラビングロールに吉川化工社製のラビング布（Y A - 2 0 R）を巻き付けて用い、押しこみ量を 0 . 2 5 m m、ロール回転数を 1 0 0 r p m、ステージ速度が 1 0 m m / s e c としてラビングした後、配向膜の表面を水洗し、処理を終了する。

【 0 0 6 8 】

そして、配向膜 5 1 0 上に C N T 層 5 0 4 を形成する。C N T 層 5 0 4 上には、図 5（A）と同様にしてゲート絶縁膜 5 0 5 およびゲート電極 5 0 6 がそれぞれ形成される。

【 0 0 6 9 】

なお、この場合にもゲート電極 5 0 6 を形成した後で、ソース電極 5 0 2 - ドレイン電極 5 0 3 間に直流電圧（3 0 V）を印加することにより、C N T 層に存在する導電体特性を有する C N T と半導体特性を有する C N T のうち、導電体特性を有する C N T のみをショートさせて除去する。これにより、半導体特性を有する C N T のみからなる C N T 層を得ることができる。この場合もソース電極 5 0 2 - ドレイン電極 5 0 3 間に直流電圧を印加する際に、同時に前記ゲート電極 5 0 6 に正の電圧を印加しても良い。なお、前記ゲート電極 5 0 6 に正の電圧を印加することにより、導電体特性を有する C N T を効果的にショートさせて破壊し、除去することができる。

【 0 0 7 0 】

以上により、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、および C N T 層を有し、前記 C N T 層は半導体特性を有し、かつ C N T の配向方向が制御されているトップゲート構造の C N T 半導体素子を形成することができる。

【 0 0 7 1 】

（実施の形態 4）

本実施の形態 4 では、本発明のカーボンナノチューブ半導体素子の作製において、ソースドレイン間に C N T 溶液を滴下した場合の様子を図 7 に示す。なお、図 7 には、走査型電子顕微鏡（S E M : S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p y）により観察された様子を示すものである。

【 0 0 7 2 】

まず、図 7 (A) には、実施の形態 1 に示したように、ソース 7 0 1 - ドレイン 7 0 2 間に交流電圧を印加しながら CNT 溶液を滴下した場合において、CNT 7 0 3 の配向方向が制御される様子を示す。ここでは、CNT 7 0 3 がソース 7 0 1 - ドレイン 7 0 2 間を接続する様子が確認される。

【 0 0 7 3 】

これに対して、図 7 (B) には、配向方向が十分に制御されない CNT 7 0 3 の様子が確認される。このような状態は、ソース 7 0 1 - ドレイン 7 0 2 間に交流電圧を印加することなく CNT 溶液を滴下した場合や、CNT 溶液における CNT の濃度が高すぎた場合であって、交流電圧を印加しても CNT の配向方向が十分に制御されなかった場合に確認される。

【 0 0 7 4 】

以上のように本発明を実施することにより、図 7 (A) に示すようにソース 7 0 1 - ドレイン 7 0 2 間を接続する CNT の配向方向を制御することができるので、微細構造を有するデバイスの作製を実現することができる。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

以上により、本発明では CNT の半導体特性を利用した CNT 半導体素子の作製において、ハンドリングの悪い CNT の配向方向を制御してソース電極 - ドレイン電極間を接続する材料として用いることができるので、ナノメートルサイズのデバイスの作製を容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の CNT 半導体素子の構造を説明する図。

【図 2】 本発明の CNT 半導体素子の作製方法を説明する図。

【図 3】 本発明の CNT 半導体素子の作製方法を説明する図。

【図 4】 本発明の CNT 半導体素子の作製方法を説明する図。

【図 5】 トップゲート構造の CNT 半導体素子を説明する図。

【図 6】 TUBE FET の構造を説明する図。

【図 7】 トップゲート構造の CNT 半導体素子を説明する図。

【符号の説明】

1 0 1 基板

1 0 2 ゲート電極

1 0 3 ゲート絶縁膜

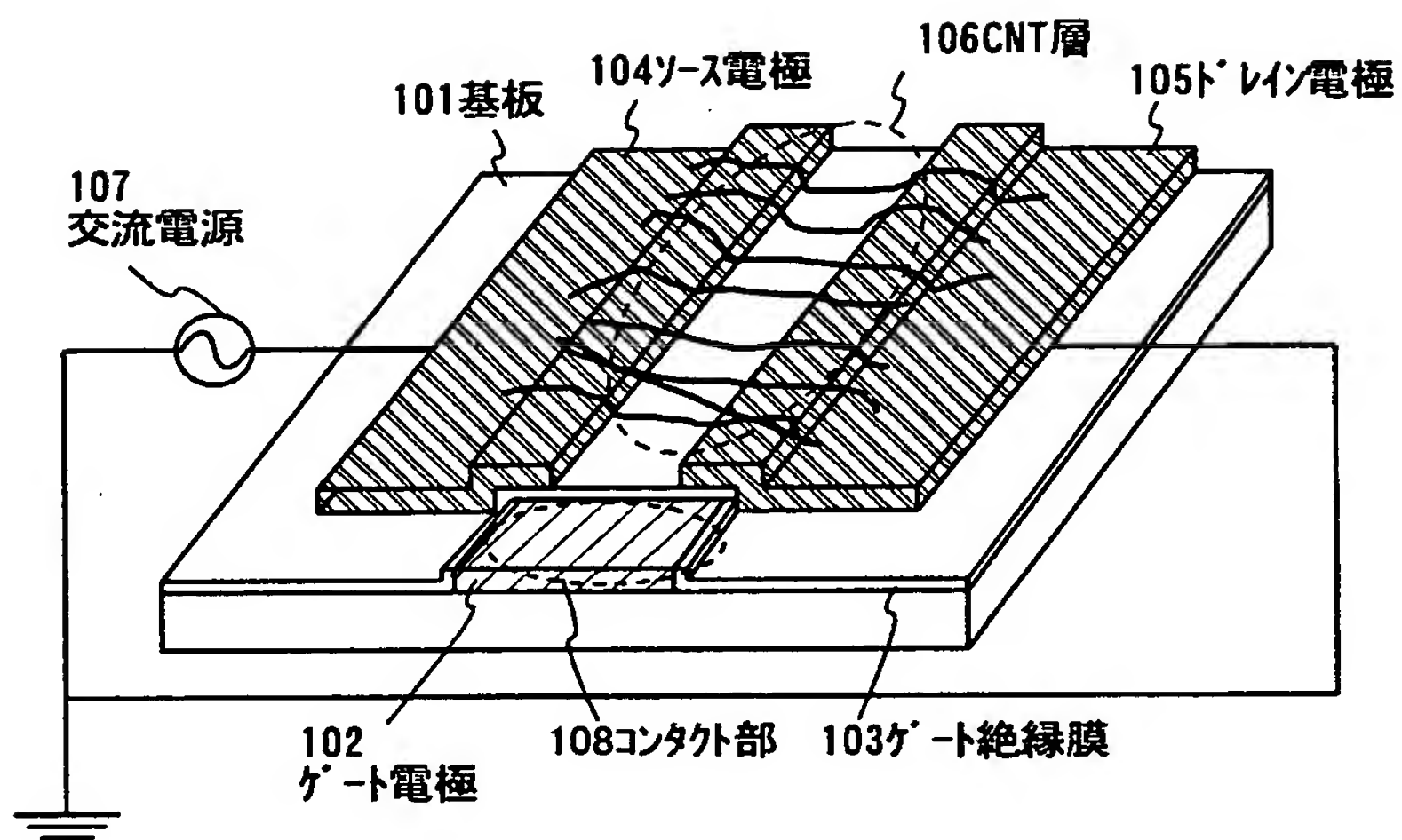
1 0 4 ソース電極、 1 0 5 ドレイン電極

1 0 6 CNT層

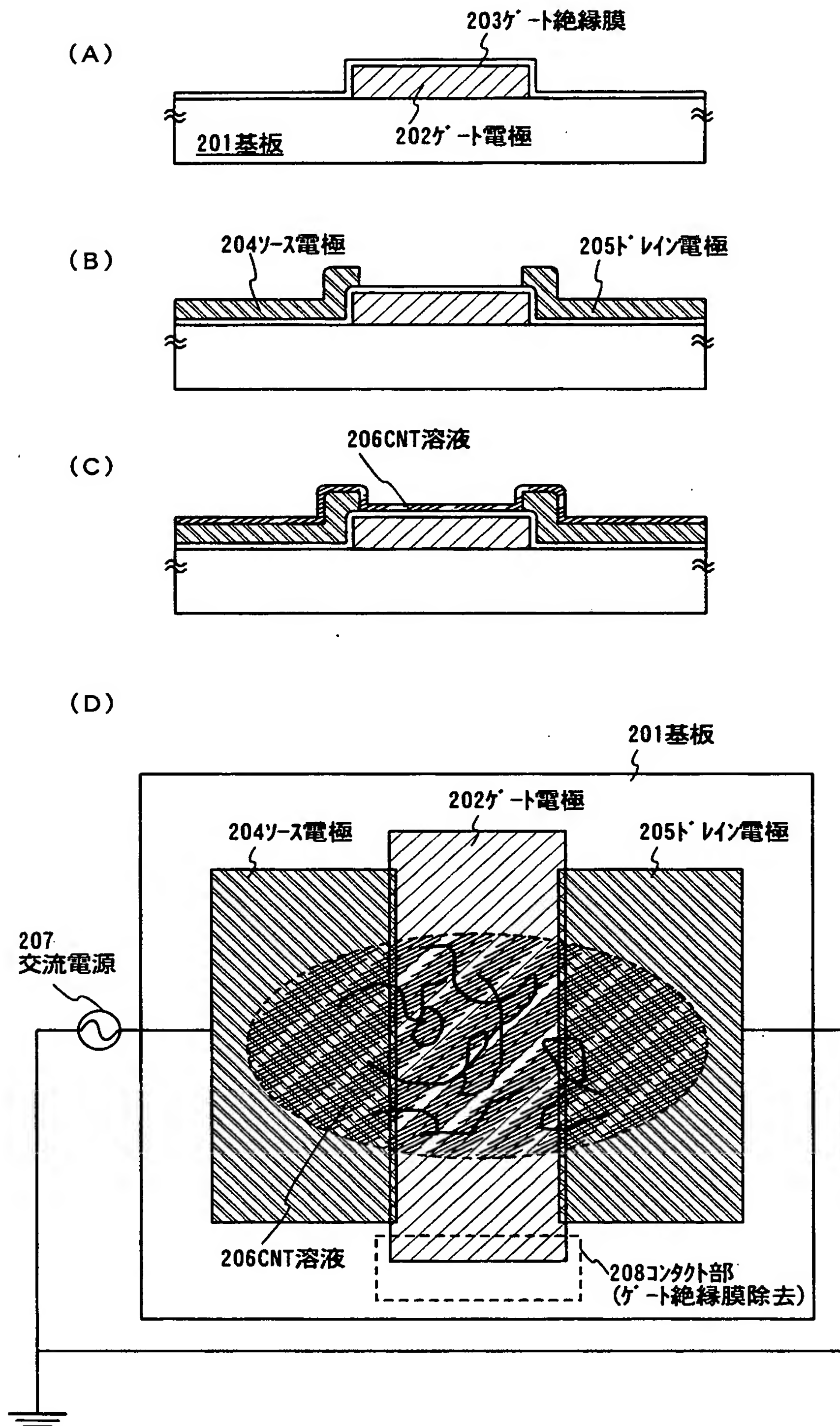
1 0 7 交流電源

【書類名】 図面

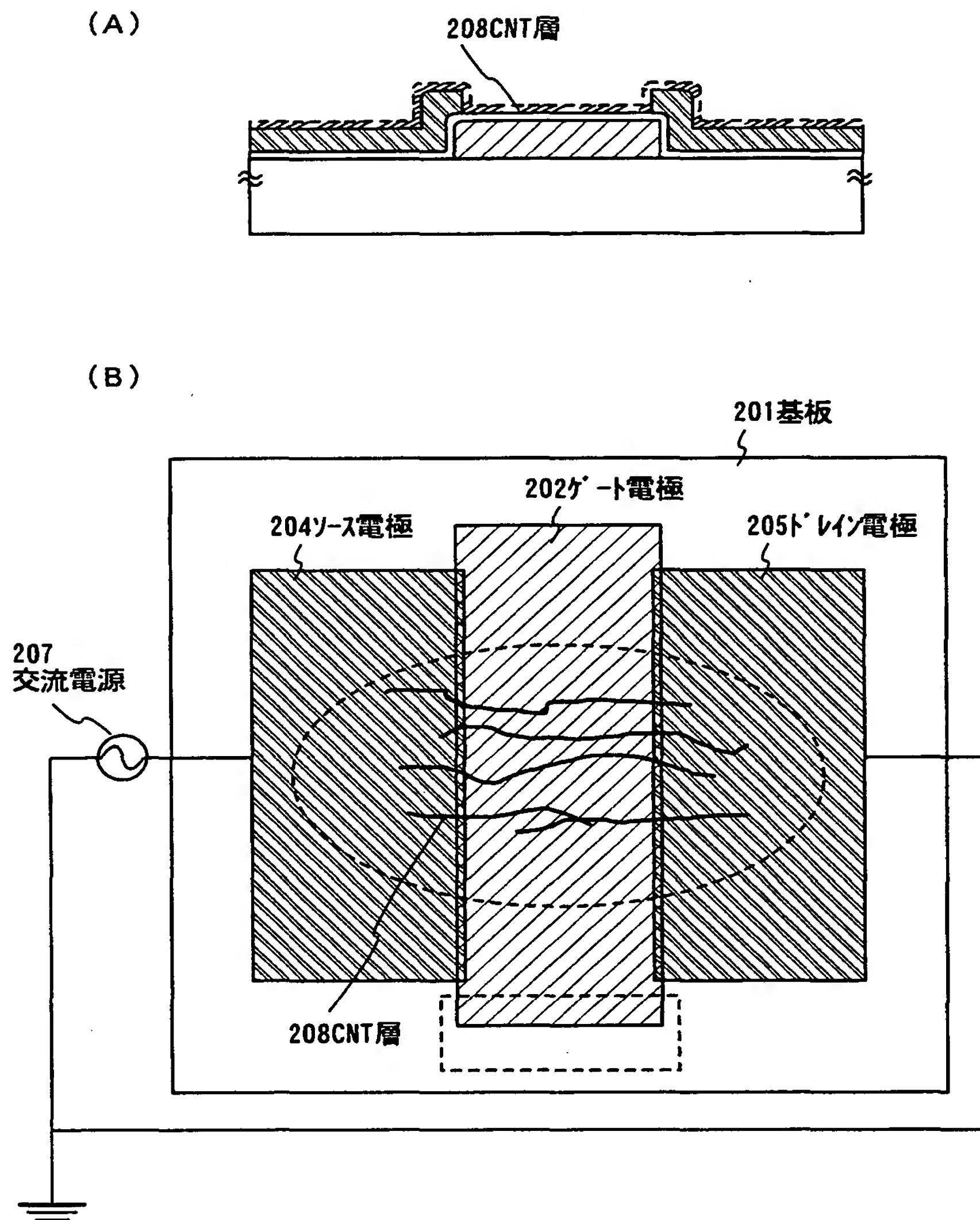
【図 1】



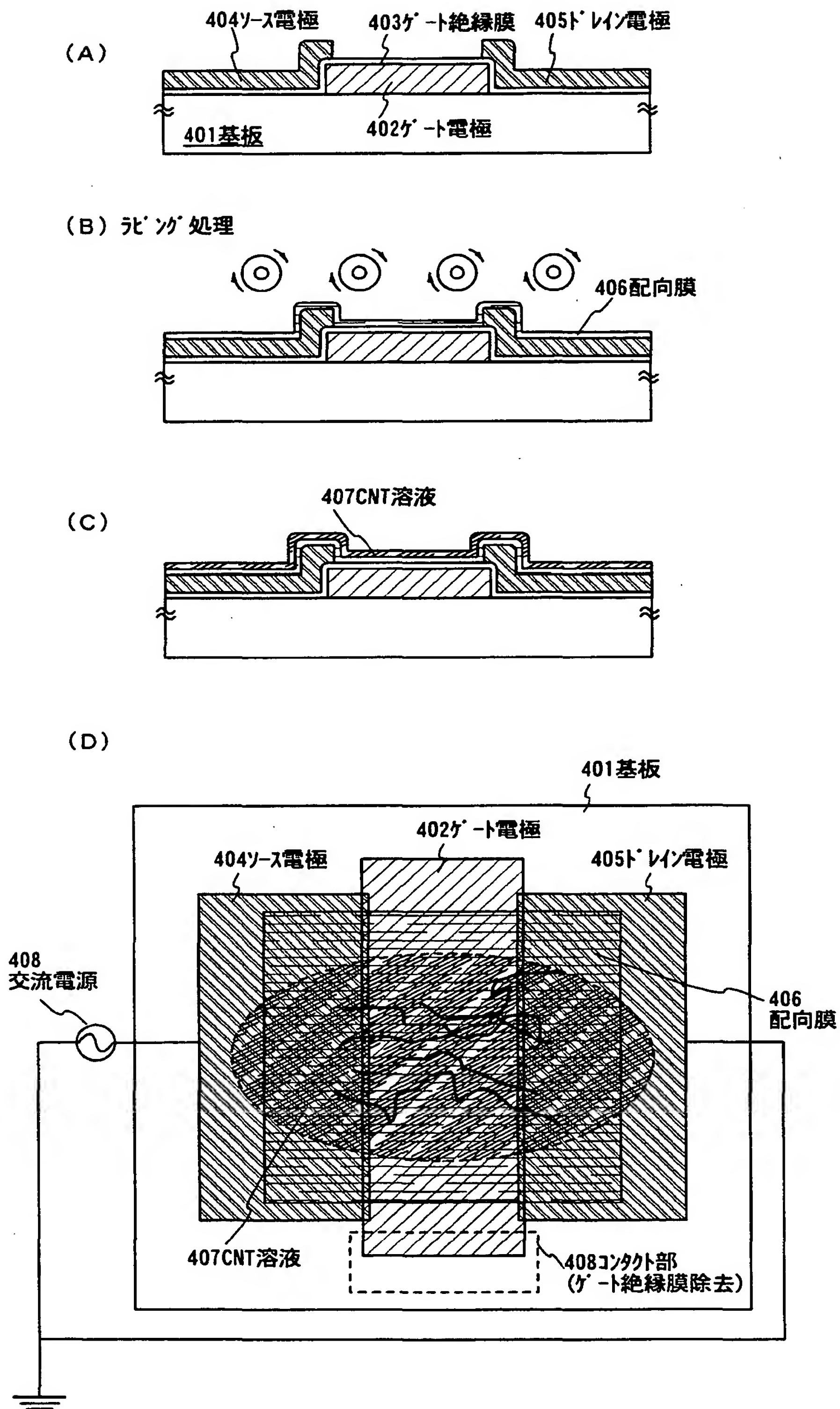
【図 2】



【図 3】

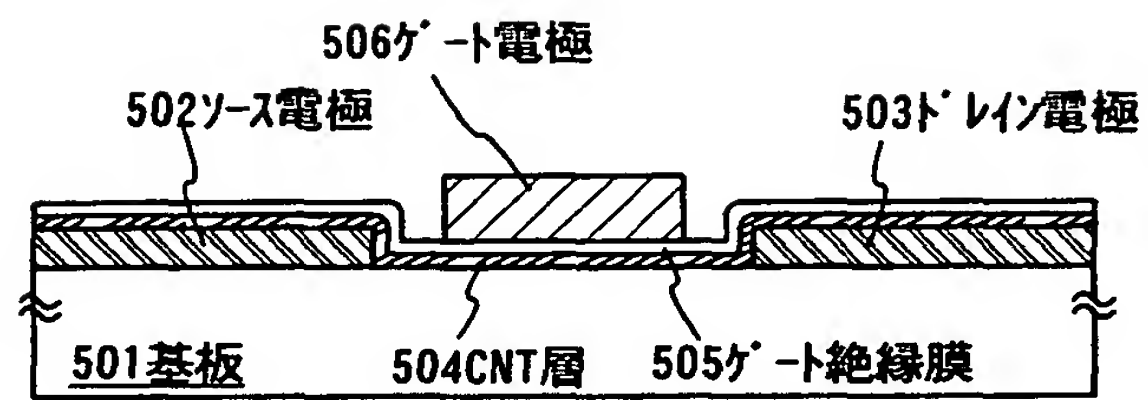


【図 4】

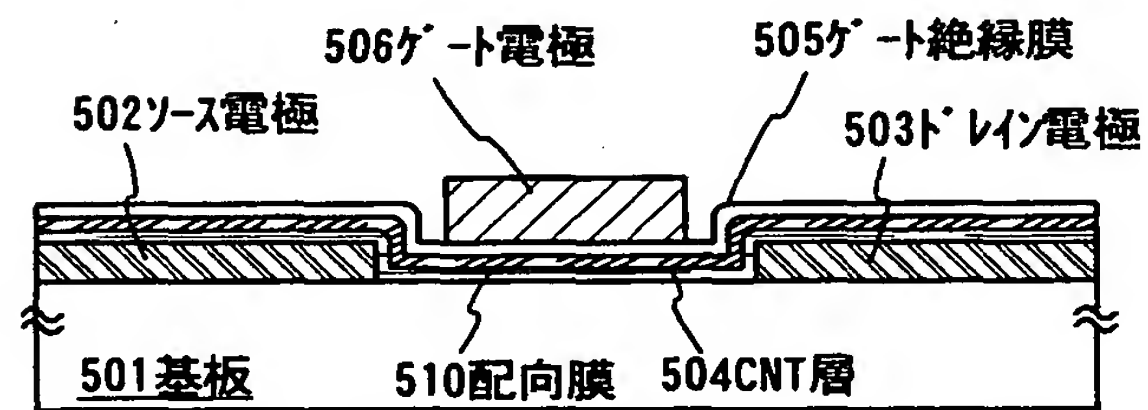


【図 5】

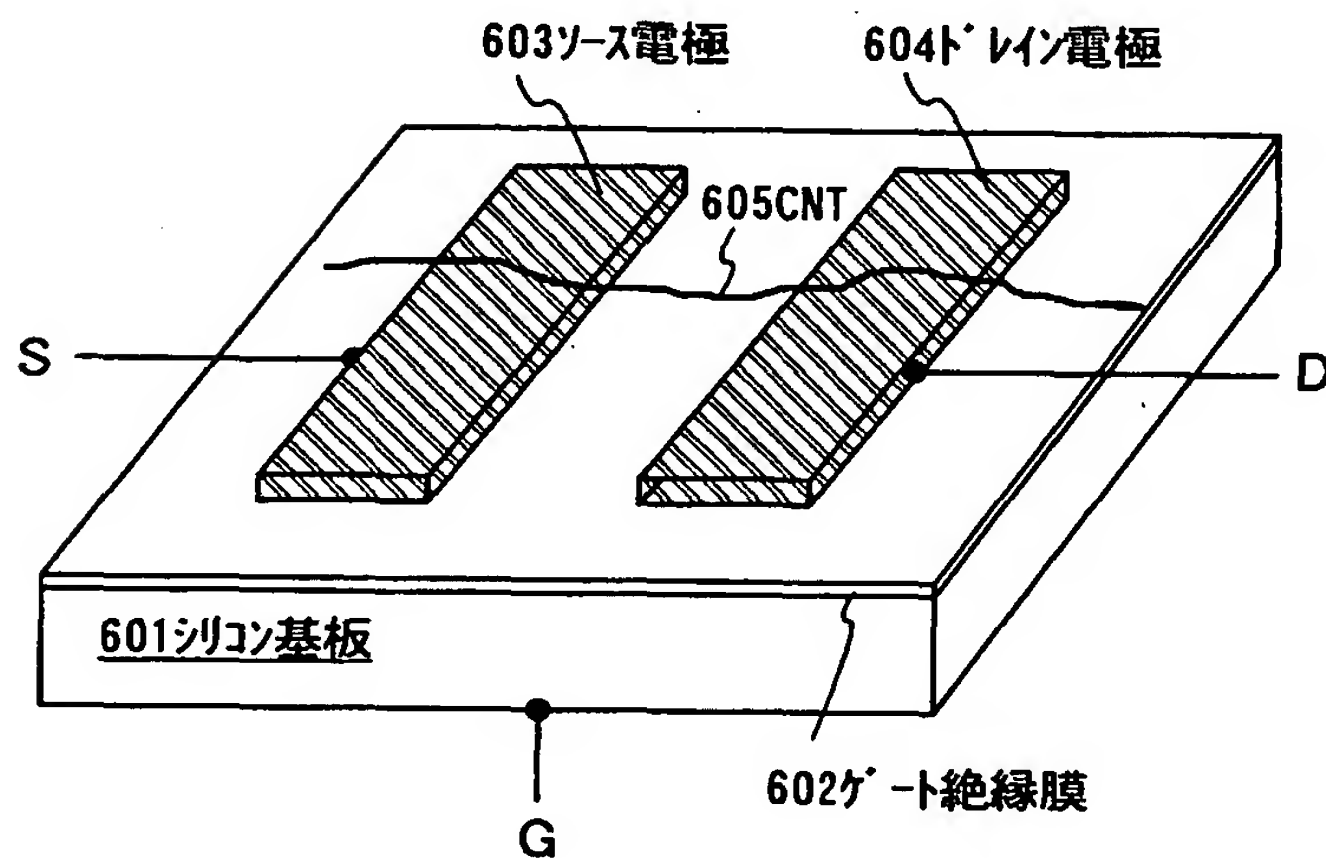
(A)



(B)

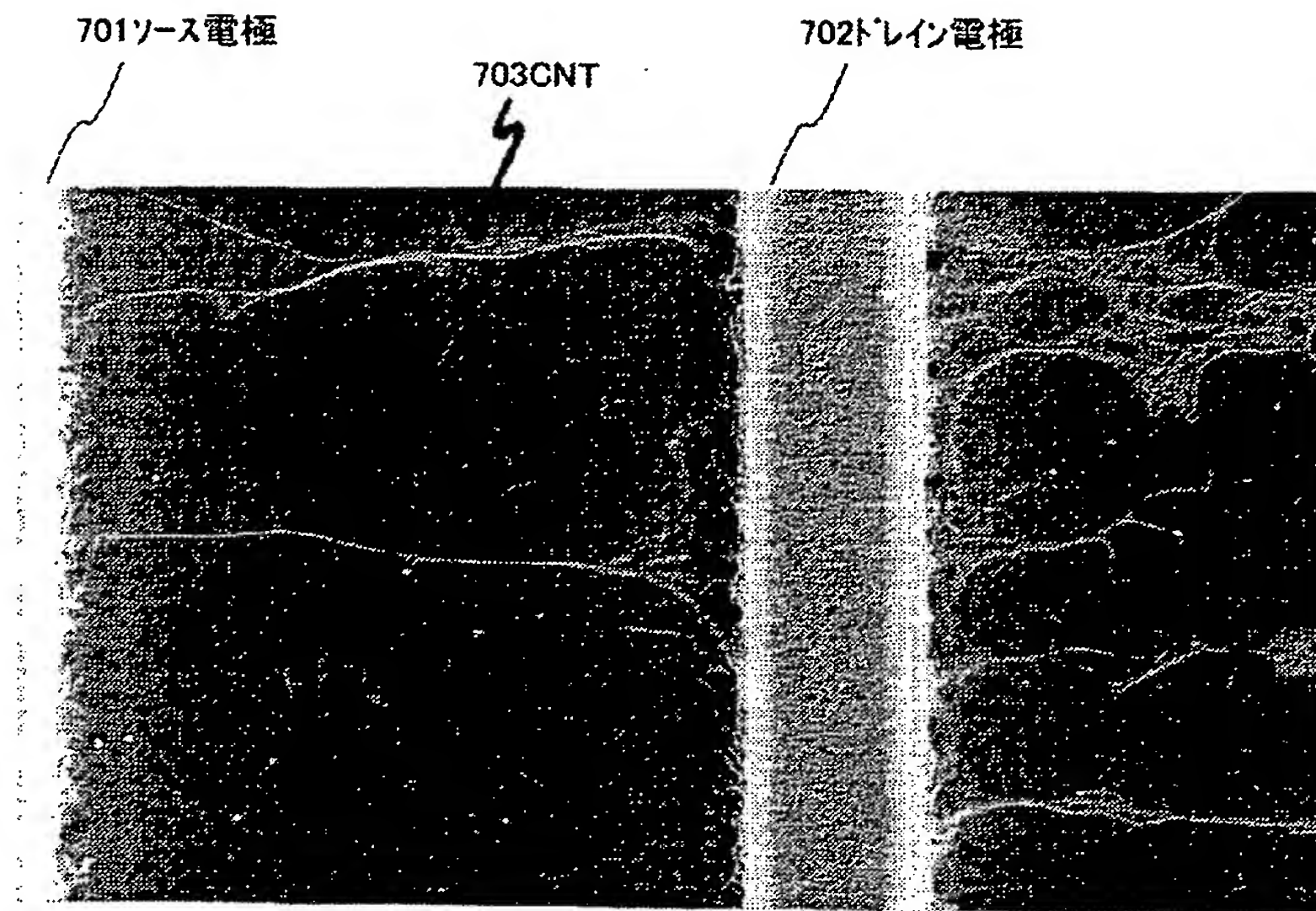


【図 6】

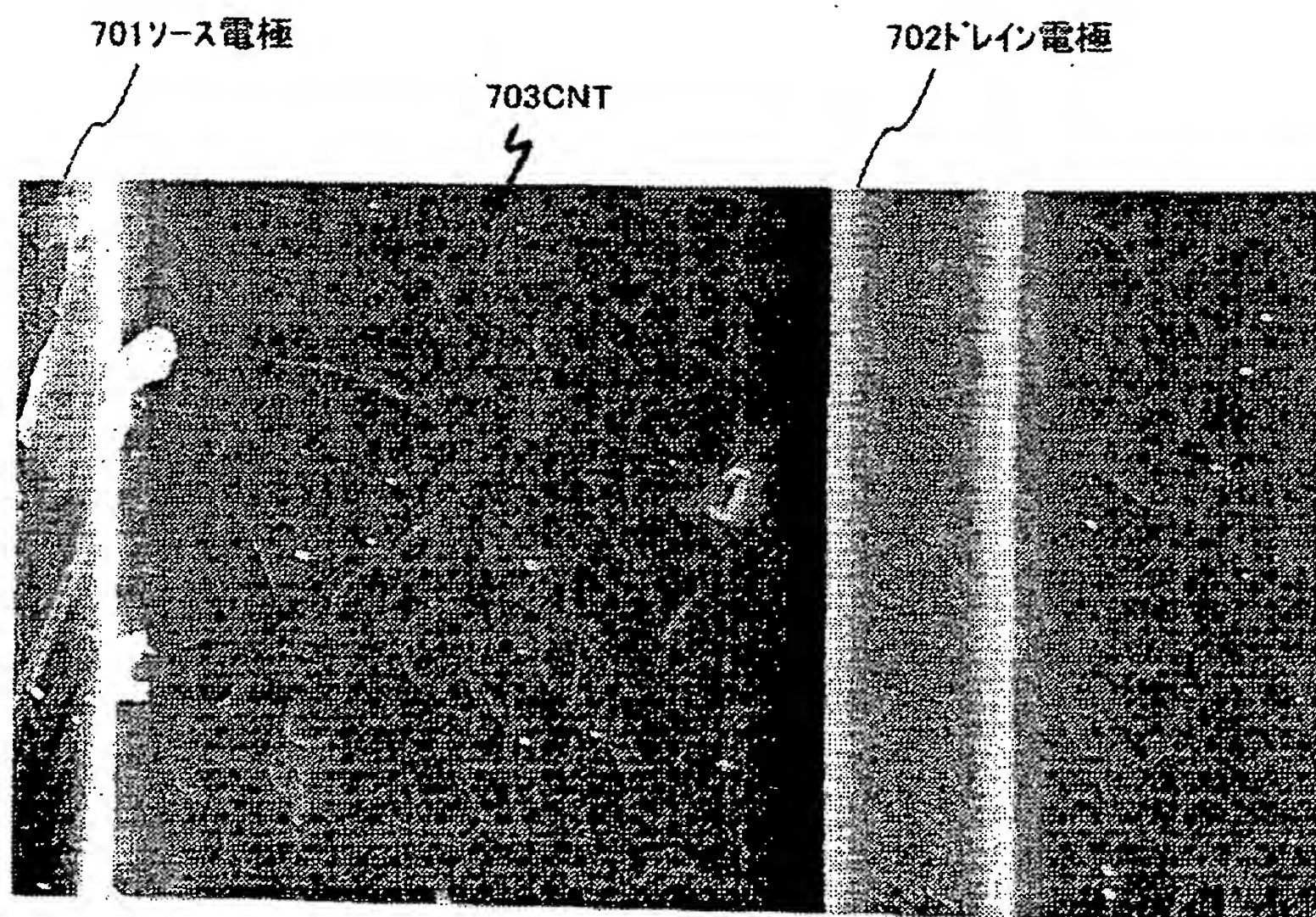


【図 7】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ソース電極－ドレイン電極間に形成されるチャネル領域にCNTを用いたカーボンナノチューブ半導体素子の作製において、CNTの配向方向を制御する方法を提供する。

【解決手段】 ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極および、前記ソース電極と前記ドレインとの間に接して形成されたCNT層を有するカーボンナノチューブ半導体素子の作製において、ソース電極－ドレイン電極間に交流電圧を印加しながら、CNTを溶媒に分散させたCNT溶液を両電極間の領域に滴下し、溶媒を除去することによりCNT層におけるCNTの配向方向を制御する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 3 8 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名 株式会社半導体エネルギー研究所